

30.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

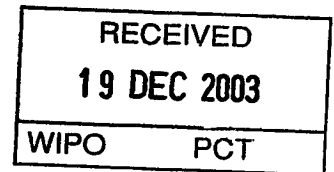
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 7 5 5 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 7 5 5 6]

出 願 人
Applicant(s): 出光テクノファイン株式会社

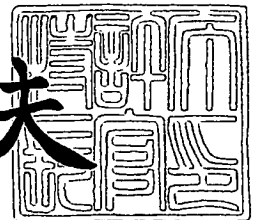


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 ITF302
【提出日】 平成14年10月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 A61K 7/00
【発明の名称】 風合いに優れた化粧料
【請求項の数】 5
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地
 【氏名】 宮山 哲夫
【特許出願人】
 【識別番号】 500242384
 【氏名又は名称】 出光テクノファイン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0008107
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 風合いに優れた化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、平均粒径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ のポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を含有することを特徴とする化粧料。

【請求項 2】 ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の含有量が $0.001 \sim 20$ 質量%である請求項 1 に記載の化粧料。

【請求項 3】 ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体が、ポリ- γ -グルタミン酸含有量が $2 \sim 30$ 質量%の、ポリ- γ -グルタミン酸またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の水溶液、メチルアルコール溶液およびエチルアルコール溶液から選ばれた少なくとも 1 種の溶液を放射線架橋することにより製造されたものである請求項 1 または 2 に記載の化粧料。

【請求項 4】 放射線が、 γ 線または電子線である請求項 3 に記載の化粧料

。

【請求項 5】 化粧料が、毛髪用、皮膚用または爪用のものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、皮膚化粧料、頭髪化粧料、メーキャップ化粧料等の化粧品および入浴剤等のトイレタリー分野で用いられる化粧料に関し、詳しくは保湿性を保持しつつなめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】

化粧水、乳液、クリームおよびパック等の皮膚化粧料、シャンプー、リンス、ヘアクリーム、ヘアーセット等の頭髪化粧料、ファンデーション、口紅およびアイシャドー等のメーキャップ化粧料および入浴剤等には保湿効果が必要である。

化粧水、化粧クリーム、ヘアクリーム、ヘアーリンスおよび入浴剤等には肌、毛髪に保湿剤を配合することが広く行われている。また、皮膚用ローション、クリーム、頭髮用シャンプー、リンス等の皮膚および毛髪用化粧料には、水分を保持したまま、かさつき感やばさつき感を抑え、しっとり感を与えるため、各種の保湿剤が用いられている。

【0003】

吸湿能力の高い物質には有機物や無機物を合わせるとかなりの種類があるが、安全性や製品の形態安定性への影響が低いものであること等の必要性から実際に用いられる保湿剤の種類は限られている。さらに保湿剤の備えるべき性質としては、水分を吸収する能力と同時に、水分の蒸発を防ぐ能力が求められる。一般に用いられる保湿剤はこれらの諸特性を所要のものとするために多くの場合複合して用いられる。しかしながら乳酸ナトリウム等の吸湿性の大きな物質は電解質であるために乳化阻止作用等の製品配合上好ましくない性質があり、使用量、用途が制限される。一方、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール等のポリオールは保湿性が比較的良好であるが、製品にべたつきが生じ易く、化粧品等に用いた場合には使用感に難点がある。

化粧料にポリアスパラギン酸やアミノ酸エステル類を配合する方法（例えば、特許文献1、特許文献2参照）は、保湿効果を有するが、しっとり感が十分とは云えず、べとつき感を有するものであった。また、化粧料としては、なめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料が求められていた。

【0004】

【特許文献1】

特開昭61-33107号公報

【特許文献2】

特開平10-251402号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、以上の如き状況から、使用時のべたつきがないと共に、肌や毛髪へのなじみが良く、保湿効果があり、しっとり感が良好であると共に、なめ

らか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、粒径が0.1～100 μ mの範囲にあり、かつ平均粒径が1～50 μ mのポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を保湿剤として添加することにより、使用時のべたつきがなく、保湿効果が良好で、かつなめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料が得られることを見出した。すなわち、通常、化粧料において、保湿剤の粒径が大きいとしっとり感（保湿性）は良好であるが、ざらつき感があり、保湿剤の粒径が小さいとざらつき感がなく、さらさら感は良好であるが、保湿性に劣る。本発明においては、平均粒径を上記範囲とすることにより、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の特性である、酸領域における安定性と保湿性を保持しつつ、なめらか感、さらさら感等の風合いを向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下の化粧料を提供するものである。

【0007】

〔1〕 粒径が0.1～100 μ mの範囲にあり、かつ平均粒径が1～50 μ mのポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を含むことを特徴とする化粧料。

〔2〕 ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の含有量が0.001～20質量%である〔1〕の化粧料。

〔3〕 ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体が、ポリ- γ -グルタミン酸含有量が2～30質量%の、ポリ- γ -グルタミン酸またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の水溶液、メチルアルコール溶液およびエチルアルコール溶液から選ばれた少なくとも1種の溶液を放射線架橋することにより製造されたものである〔1〕または〔2〕の化粧料。

〔4〕 放射線が、 γ 線または電子線である〔3〕の化粧料。

〔5〕 化粧料が、毛髪用、皮膚用または爪用のものである〔1〕～〔4〕のいずれ

れかの化粧料。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で保湿剤の原料に用いられるポリ- γ -グルタミン酸については、特に制限はなく、種々の製造方法によるものが用いられる。例えば、微生物による培養法、すなわち枯草菌による培養法、遺伝子組換え微生物による培養法、納豆より調整する方法や、化学合成法等がある。微生物による培養法によりポリ- γ -グルタミン酸を製造する場合には、ポリ- γ -グルタミン酸を菌体外に生成する菌株であればいずれも使用可能であるが、特にバチラス属菌種が望ましい。具体的な例としては、バチラス・ズブチルス、バチラス・アントラシス、バチラス・ナットウなどが用いられる。特に、バチラス・ズブチリスのような微生物により産生される数百万以上の分子量を有するものが好ましい（特開平1-174397号公報）。

【0009】

微生物の培養法においては、菌株や培地等はポリ- γ -グルタミン酸が生産されるものならどのようなものでもよい。例えば、培地としては、炭素源、窒素源、無機物その他の栄養物を適当に含有する培地ならば、合成培地、天然培地いずれでも用いることができる。添加アミノ酸としては、L-グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、ロイシン、フェニルアラニン、ヒスチジンなどまたはこれらの塩を用いることができ、好ましくはL-グルタミン酸であり、2～12%、好ましくは3～10%である。

【0010】

炭素源としては、グルコース、シュクロース、クエン酸またはキシロースなどを用いることができるが、好ましくはクエン酸またはグルコースである。窒素源としては、ペプトンまたは酵母エキスなどの有機栄養源、硫酸アンモニウム等の無機栄養源などを用いることができる。

培養は、振とう培養または攪拌培養などの好氣的条件下で行い、培養温度は25～45℃、好ましくは30～40℃である。培養時のpHは5～9、好ましくは6～8であり、培養時のpH調整は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどに

より行う。

【0011】

培養時間は通常 48～72 時間でポリ- γ -グルタミン酸は、菌体外に蓄積される。培養終了後の培養液中のポリ- γ -グルタミン酸は、従来から行われている方法により回収することができる。すなわち、遠心分離、濾過助剤または微細孔を有するフィルター濾過により菌体を除去し、限外濾過することによりポリ- γ -グルタミン酸を回収することができる。また、3～4 倍量のエタノールなどを添加してポリ- γ -グルタミン酸を沈殿させる。沈殿物を水に溶解させ不溶物を除去し、透析または限外濾過などにより低分子量物を除き、エタノールなどにより再沈殿を繰り返してポリ- γ -グルタミン酸を回収することができる。

ポリ- γ -グルタミン酸塩類は、ポリ- γ -グルタミン酸を用いた公知の反応により得ることができる。ポリ- γ -グルタミン酸塩類としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、塩基性アミン塩等が挙げられる。

【0012】

本発明で保湿剤に用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体は、上記の如き微生物による培養法や化学合成法等により得られたポリ- γ -グルタミン酸を溶媒中にポリ- γ -グルタミン酸が 2～30 質量%、好ましくは 2～20 質量%、より好ましくは 5～15 質量%となるように溶解し、該溶液を放射線照射したのち、生成した架橋体を分離精製することにより得られる。溶媒としては水、アルコールの他、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル等が用いられるが、水、メチルアルコールおよびエチルアルコールが好ましく、特に水が好ましい。ポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体も同様にして得ることができる。

【0013】

ポリ- γ -グルタミン酸またはポリ- γ -グルタミン酸塩類を溶解した溶液は、放射線透過性容器、例えばガラス製バイアル瓶等が用いられる。放射線については、特に制限なく、例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、中性子線、X線等があるが、好ましくは γ 線または電子線である。照射する電子線の照射線量は得よ

うとする吸水率等の条件により多少異なるが、通常、照射線量が20 kGy以上が好ましい。照射時間は1秒未満では架橋体を十分に形成することができない場合があるので、少なくとも1秒以上照射することが好ましい。

【0014】

このような電子線照射による方法により所望のゲル化率のポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を得ることができる。本発明で保湿剤に用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体のゲル化率は20～100%、好ましくは40～100%、さらに好ましくは60～100%である。ゲル化率が20%より低いと保湿性が充分でなく、また生産性も低下する。

なお、本発明で用いるゲル化率とは、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体からなる保湿剤の乾燥質量を、電子線照射に用いたポリ- γ -グルタミン酸の量で割った数値、すなわち、仕込みポリ- γ -グルタミン酸量に対するポリ- γ -グルタミン酸架橋体からなる保湿剤の乾燥質量の百分率を意味する。ポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の場合も同様である。

【0015】

この後、凍結乾燥等によって水を除去することにより固形物であるポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を得ることができる。このポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体は、無色透明であり、吸水性に優れ、生分解性も有している。

ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の粒径の調整は、水分を除去した後、例えばジェットミル、ロールプレス、ボールミル等を用いて微粉碎処理することにより、行うことができる。この微粉碎処理は、乾燥空気を循環させた環境で行うと、粒子の凝集を防止することができる。必要に応じて、超音波ふるい等により粒径を調整してもよい。

【0016】

本発明において、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体は、粒径が0.1～100 μm の範囲にあり、平均粒径が1～50 μm であることを要する。平均粒径は、好ましくは5～30 μm である。粒径

が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であると、化粧料が保湿性に劣るものとなり、また、粒径が $100\ \mu\text{m}$ を超えると、さらさら感が損なわれてしまう。

【0017】

本発明で保湿剤に用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体は、化粧水、乳液、コールドクリーム、ハンドクリーム、口紅、アイシャドウ、ヘアースプレイ、ヘアートニック、整髪料、シャンプー、リンス、パーマ液、汗取り剤、入浴剤等に広く用いられる。

本発明の化粧料において、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の含有量は、通常 $0.001\sim 20$ 質量%、好ましくは $0.001\sim 10$ 質量%、より好ましくは $0.01\sim 5$ 質量%、特に好ましくは $0.1\sim 2.5$ 質量%である。添加量が 0.001 質量%より少ないと保湿効果が十分でなく、 20 質量%より多いとべとつき感が発生しやすいので好ましくない。

【0018】

本発明で保湿剤に用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体は、他の保湿剤、例えば、プロピレングリコール、ソルビドール、アミン酸、乳酸ナトリウム等を併用しても効果を損なわれることはない。

【0019】

【実施例】

以下に、実施例等によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

【0020】

製造例 1

明治 γ -PGA (明治製菓 (株) 製ポリ- γ -グルタミン酸) の 10 質量%の水溶液をガラス製トレイに入れ、コッククロフトウオルトン型電子線照射装置にて、照射距離 $10\ \text{cm}$ 、 $2.5\ \text{kGy}/1\ \text{sec}$ にて照射量 $30\ \text{kGy}$ になるように合計 12 秒間照射し、得られた処理物を 1 週間 4°C の水に浸漬し、未架橋のポリ- γ -グルタミン酸を除去した。水を吸収して膨潤したポリ- γ -グルタミ

ン酸ゲルを80メッシュの金網で濾過後、凍結乾燥し、ゲル化率91%で、平均粒径が $200\mu\text{m}$ のポリ- γ -グルタミン酸架橋体を得た。このポリ- γ -グルタミン酸架橋体をボールミルおよびジェットミルを用いて微粉碎処理することにより、平均粒径が $10\mu\text{m}$ のポリ- γ -グルタミン酸架橋体粒子を得、さらに微粉碎処理して平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ のポリ- γ -グルタミン酸架橋体粒子を得た。

なお、ゲル化率は、仕込みポリ- γ -グルタミン酸の質量に対する得られたポリ- γ -グルタミン酸ゲルの乾燥質量の比率である。また、上記平均粒径は、フラウンホーファーの回折原理を応用した、セイシン企業（株）製のレーザー式粒度分布測定器（LMS-30）により測定した。

【0021】

実施例1～2、参考例1～2および比較例1～3

製造例1で得られたポリ- γ -グルタミン酸架橋体と、水、エチルアルコールおよび香料を第1表に示す所定の質量割合で配合し、肌用化粧剤を製造した。なお、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体として、実施例1, 2では平均粒径が $10\mu\text{m}$ のもの、参考例1, 2および比較例1では平均粒径が $200\mu\text{m}$ のもの（微粉碎処理を行わないもの）、比較例3では平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ のものをを用いた。

上記肌用化粧剤を肌に塗布乾燥後、下記評価基準で、しっとり感、さっぱり感およびさらさら感を評価した。結果を第1表に示す。

しっとり感：あり；○、なし；×

さっぱり感：べたつきなし；○、べたつきあり；×

さらさら感：あり；○、なし；×

【0022】

比較例4

ポリ- γ -グルタミン酸架橋体の代わりに、ポリ- γ -グルタミン酸未架橋物である明治 γ -PGAを使用し、実施例1と同様に実施した。結果を第1表に示す。

【0023】

【表1】

第1表-1

		実施例1	実施例2	参考例1	参考例2
(配合量:質量%)					
水		89.4	89.0	89.4	89.0
エチルアルコール		10.0	10.0	10.0	10.0
香料		0.5	0.5	0.5	0.5
ポリ- γ -グルタミン酸 架橋体	平均粒径200 μ m			0.1	0.5
	平均粒径10 μ m	0.1	0.5		
	平均粒径0.1 μ m				
ポリ- γ -グルタミン酸未架橋物					
評価結果					
しっとり感		○	○	○	○
さっぱり感		○	○	○	○
さらさら感		○	○	×	×

【0024】

【表2】

第1表-2

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(配合量:質量%)					
水		64.5	89.5	89.0	89.4
エチルアルコール		10.0	10.0	10.0	10.0
香料		0.5	0.5	0.5	0.5
ポリ- γ -グルタミン酸 架橋体	平均粒径200 μ m	25.0			
	平均粒径10 μ m				
	平均粒径0.1 μ m			0.5	
ポリ- γ -グルタミン酸未架橋物					0.1
評価結果					
しっとり感		○	×	×	×
さっぱり感		×	○	○	○
さらさら感		×	×	×	×

【0025】

【発明の効果】

本発明においては、粒径が0.1～100 μ mの範囲にあり、かつ平均粒径が1～50 μ mのポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を保湿剤に用いることによって、しっとり感があって、べたつきがなく、かつさらさら感を有する化粧料を容易に得ることができる。

本発明で保湿剤に用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -

グルタミン酸塩類の架橋体は、化粧品への少量添加により優れた保湿効果を有し、肌や毛髪へのなじみが良く、生分解性であることから、化粧水、乳液、コールドクリーム、ハンドクリーム、口紅、アイシャドウ、ヘアースプレー、ヘアートニック、整髪料、シャンプー、リンス、パーマ液、汗取り剤、入浴剤等に広く用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 使用時のべたつきがないと共に、肌や毛髪へのなじみが良く、保湿効果があり、しっとり感が良好であると共に、なめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料を提供すること。

【解決手段】 粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ平均粒径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ のポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を含有する化粧料である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 7 5 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 0 2 4 2 3 8 4]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 6 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号

氏 名

出光テクノファイン株式会社